

see EP 0 601 594 for English Equivalent

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-319986

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

B 0 1 J 13/02

C 0 1 B 21/06

Z

6345-4G

B 0 1 J 13/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-309233

(22)出願日 平成5年(1993)12月9日

(31)優先権主張番号 特願平4-353353

(32)優先日 平4(1992)12月11日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平5-81544

(32)優先日 平5(1993)3月16日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 砂原 一夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

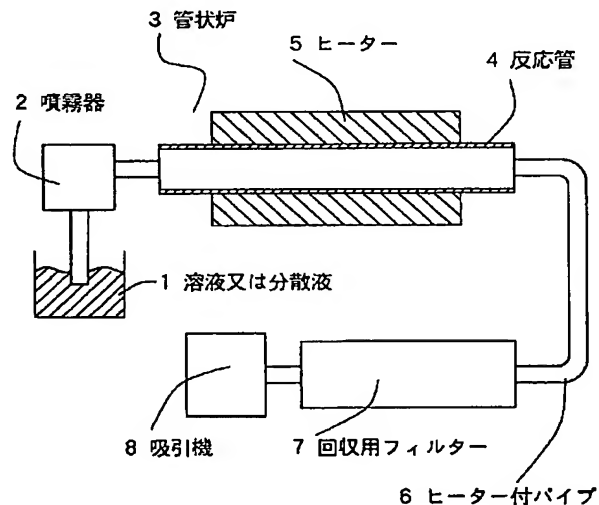
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 金属窒化物微小中空体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】平均粒径0.1~300 $\mu$ mの球状の中空構造を有する金属窒化物微小中空体を提供する。

【構成】金属窒化物またはその前駆物質が液状媒体中に溶解または分散した溶液または分散液を微小液滴化し、上記液状媒体が急激に気化し、かつ、微小中空体を形成する金属窒化物が焼結または熔融する高温雰囲気、上記微小液滴を供給し、生成した金属窒化物微小中空体を回収する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒径0.1～300 $\mu\text{m}$ の球状の中空構造を有する金属窒化物微小中空体。

【請求項2】金属窒化物が焼結体である請求項1の金属窒化物微小中空体。

【請求項3】金属窒化物またはその前駆物質が液状媒体中に溶解または分散した溶液または分散液を微小液滴化し、上記液状媒体が急激に気化し、かつ、微小中空体を形成する金属窒化物が焼結または熔融する高温雰囲気

に、上記微小液滴を供給し、生成した金属窒化物微小中空体を回収する金属窒化物微小中空体の製造方法。

【請求項4】液状媒体が水であり、高温雰囲気が300～2500℃である請求項3の金属窒化物微小中空体の製造方法。

【請求項5】高温雰囲気が、金属窒化物の融点以下の温度である請求項3または請求項4の金属窒化物微小中空体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属窒化物の微小中空体（金属窒化物バルーン）およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、金属窒化物は、高強度、高熱伝導性、触媒作用等の特性を生かして構造部材、放熱部材、触媒など工業的応用がなされている。しかし、金属窒化物の真密度は代表的な窒化物である窒化アルミニウムで3.26g/cm<sup>3</sup>、窒化ケイ素で3.44g/cm<sup>3</sup>と重く、軽量化という社会的要請を満足させることができなかった。さらには、従来の金属窒化物粉体は、角ばった破碎粉体であるため、充填材として使用する場合には、フィラーとして樹脂や溶液と混合をしたときに、流動性が劣るという問題点があった。

【0003】一方、軽量かつ球状の充填材として、無機物から構成される微小中空体としては、ガラス（マイクロ）バルーンと呼ばれるガラス質の微小中空体や、アルミナ、ジルコニアなどの微小中空体などが知られている。これらの微小中空体の製造方法は、素材を高温に加熱熔融して発泡剤により発泡させながら粒子状に吹き飛ばして微小中空体を形成する方法（特公昭36-12577、特公昭43-2107、特公昭54-7810、特公平2-27295）が採用されている。

【0004】しかし、金属窒化物は容易に融液が得られないので、従来法では、金属窒化物の微小中空体が得られなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、微小中空体の新規な製造方法を採用することにより、従来の金属窒化物粉体と比較して、密度が低く、真球状の粉体で平均粒径も小さい新規な金属窒化物微小中空体を提供するも

のである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒径0.1～300 $\mu\text{m}$ の球状の中空構造を有する金属窒化物微小中空体を提供するものである。

【0007】本発明の金属窒化物微小中空体を形成する金属元素は、特に制限されないが、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タantal、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウムが挙げられる。1種の金属元素のみが含まれる窒化物に限らず、2種以上の金属元素を含有するものも含む。

【0008】金属窒化物微小中空体とは、金属窒化物が主成分である微小中空体を意味するが、一部に酸素、水素、窒素などが含有されていてもよい。金属窒化物の含有量は、60重量%以上、さらに望ましくは80重量%以上、特に望ましくは90重量%以上が好ましい。

【0009】金属窒化物として具体的には、窒化アルミニウム（AlN；ウルツ鉱型または六方晶型）、窒化ケイ素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>；六方晶系）、窒化タンタル（Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>；六方晶系）、窒化ホウ素（BN；六方晶系）などが好適である。

【0010】本発明の金属窒化物微小中空体は、平均粒径（直径）が0.1～300 $\mu\text{m}$ の範囲にある。平均粒径が0.1 $\mu\text{m}$ 未満の場合は、粉体として取扱いが困難になり、また真比重の小さい中空体とはなりにくいの

不適当である。平均粒径が300 $\mu\text{m}$ を超える場合は、中空体の圧縮強度が低下するので不適当である。より好ましい平均粒径は、0.5～100 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましい範囲は1～20 $\mu\text{m}$ 、である。

【0011】微小中空体は、かさ密度0.01～7.0g/cm<sup>3</sup>、真密度0.1～8.0g/cm<sup>3</sup>程度が好ましい。また、微小中空体の形状も、ほぼ完全な球状を有する場合には、強度、流動性が大きく、また樹脂などに混入して使用する場合も混合時に破壊せず、また樹脂成形品の表面平滑性も大きくなるので好ましい。耐圧強度としては、1000kg/cm<sup>2</sup>以上、特に1500kg/cm<sup>2</sup>以上と大きいものが得られる。

【0012】本発明の金属窒化物微小中空体の組成は広範に制御できる。例えば、アルカリ等の不純物の含有量の非常少ない微小中空体を得ることができる。好ましくは、アルカリ溶出度が0.01ミリ当量/g以下、特に0.001ミリ当量/g以下の耐水性の大きな微小中空体を製造することができる。ここでアルカリ溶出量は、純水中に試料を10重量%になるように入れ、60℃で24時間放置後測定する。これは、本発明の製造方法では、熔融工程を必須とせず焼結により金属窒化物微小中空体が生成されるためアルカリ成分の存在は必要としないためである。アルカリ成分の含有量は、好ましく

は微小中空体の0.1重量%以下、より好ましくは0.01重量%以下である。

【0013】本発明の金属窒化物微小中空体は、具体的には次のようにして製造される。まず、金属窒化物またはその前駆物質が液状媒体中に溶解または分散した溶液または分散液を微小液滴化し、上記液状媒体が急激に気化し、かつ、微小中空体を形成する金属窒化物が焼結または熔融する高温雰囲気、上記微小液滴を供給し、生成した金属窒化物微小中空体を回収する。

【0014】液状媒体中に溶解または分散させる金属窒化物は、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ホウ素など特に制限なく使用できる。液状媒体中に高温雰囲気中で反応することにより金属窒化物を生成する前駆物質として具体的には、各種の元素単体、硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩などの各種酸塩、水酸化物、塩化物、硫化物、酸化物、窒化物、炭化物、シアン化物、キレート化合物などを1種または2種以上混合して使用できる。

【0015】液状媒体としては、代表的には水が好ましく使用される。他に、ハロゲン化炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、炭化水素、有機酸などの有機系媒体も使用できる。取扱い性などの点で、沸点が50～200℃、特に80～120℃のものが好ましい。

【0016】金属窒化物またはその前駆物質の、溶液中の濃度、または、分散液中の分散濃度および粒子径は、製造される金属窒化物微小中空体の粒子径、比重、強度などに関係する。溶液の濃度は、好ましくは0.1～80重量%、特に1～10重量%が適当である。

【0017】一方、分散液中の金属窒化物またはその前駆物質の粒子径は、好ましくは1～1000nm、特に1～100nmが好ましい。濃度は、0.1～50重量%、特に1～5重量%が好ましい。分散液は、好ましくは均一な懸濁液、あるいは必要に応じて適宜の乳化剤を使用して乳濁液とし、均一なコロイド溶液とするのが好ましい。

【0018】上記溶液または分散液には、必要に応じて適宜の助剤を加えることにより、製造される微小中空体の粒子径、比重、強度などを制御できる。助剤としては、例えば微小中空体を形成する金属窒化物よりも融点が低く、かつ微小中空体を形成する金属窒化物結晶の成長度を抑制するものなどが使用できる。このような助剤の添加量は、微小中空体の0.1～10重量%が好ましい。

【0019】本発明の製造方法において、上記溶液または分散液は、まず微小液滴化する。微小液滴化する手段としては、特に制限されないが、好ましくは超音波法、スプレー法、ローター法などの既知の手段が採用される。微小液滴の粒子径は、製造される微小中空体の粒径と関係する。金属窒化物および液状媒体の種類にもよるが、平均粒子径としては、好ましくは0.1～1000

μm、特に10～100μmにするのが適切である。微小中空体の肉厚は、噴霧する液滴の濃度や粒径、あるいは加熱条件等により制御することができる。

【0020】微小液滴は、次いで、高温雰囲気中に供給される。ここにおける温度および雰囲気は、微小中空体に影響を与える。温度は上記で使用した液状媒体が急激に気化し、かつ微小中空体を形成する無機材料が焼結または熔融する温度の範囲にすることが必要である。急激に気化する温度は、摂氏温度(℃)による温度で、液状媒体の沸点の摂氏温度(℃)による温度の、好ましくは3倍以上、特に5倍～20倍が適切である。液状媒体として水を使用する場合には、300～2500℃が好ましい。特に好ましい温度は、1000～2000℃である。

【0021】高温雰囲気は全体を均一の温度にしてもよいが、液状媒体が急激に気化する温度範囲および微小中空体を形成する金属窒化物が焼結または熔融する温度範囲との2段、またはそれ以上の多段に構成してもよい。例えば、液状媒体が水の場合では、高温雰囲気は、入口近くは500～1000℃であることが好ましく、出口近くでは金属窒化物が熔融または焼結する温度が採用される。

【0022】微小中空体を形成する金属窒化物が熔融する温度を超えて加熱すると、隣接する結晶粒が相互に融合しあい異常に成長し、製造される微小中空体の強度の低下を起こすので好ましくない。したがって、高温雰囲気は微小中空体の材質が焼結を起こす温度であることが好ましい。この場合、製造される微小中空体は複数の結晶粒からなる多結晶構造になる。高温雰囲気は、好ましくは微小中空体を形成する金属窒化物の熔融温度以下、好ましくは熔融温度より100℃以上低い温度、特に200℃以上低い温度が好ましい。

【0023】本発明で特徴的なことは、微小中空体を構成する金属窒化物を必ずしも熔融温度まで加熱する必要がなく、焼結温度まで加熱すれば微小中空体が得られることである。これにより従来加熱熔融が困難であった材質からでも容易に微小中空体を製造できる。

【0024】高温雰囲気は金属窒化物を生成する雰囲気であれば特に限定されないが、一般的には、真空、不活性または還元性の雰囲気が好ましい。

【0025】微小液滴の高温雰囲気への噴霧は、そのための種々の手段で実施される。高温雰囲気は、例えば、管状炉や流動炉などで構成される。微小液滴を噴霧する好ましい具体的手段としては、上記炉中に微小液滴を超音波噴霧器、スプレー噴霧器、回転円板噴霧器などで微小液滴の線速度が、好ましくは0.01m/秒以上、特に0.1～10m/秒で噴霧するようにされる。

【0026】微小液滴は、上記高温雰囲気内で、金属窒化物の種類等によっても異なるが通常10秒～30分程度保持され、そして場合により上記のように反応を伴っ

て、微小中空体が形成される。形成された微小中空体は、例えば管状炉を使用した場合には、管状炉から排出される微小中空体を水など液状媒体またはバグフィルターなどを用いて捕集される。

【0027】本発明の製造方法を実施するための装置としては、例えば図1のような構成の装置を使用することができる。図1において、溶液または分散液1は噴霧器2により微細な液滴にされ、管状炉3に導入される。管状炉は反応管4とヒーター5からなり、ヒーター5により所定の雰囲気温度に加熱される。微小液滴は、液滴の液状媒体の蒸発にともなう体積膨張で生ずる気流により反応管4を図1の右側に搬送される。このとき別途搬送ガスを導入してもよい。反応管内で形成された微小中空体は、種々の方法で回収することができる。図1においては、結露防止のためのヒーターをつけたパイプ6により回収用フィルター7に導入して回収される。回収用フィルターにおいては、吸引機8を用いて回収効率を上げることができる。

【0028】

【作用】本発明において、金属窒化物微小中空体が生成される機構は必ずしも明確ではないが、ほぼ次のように推測される。金属窒化物またはその前駆物質の溶液または分散液を微小液滴化して高温雰囲気中に供給することにより、微小液滴の表面部においては、液状媒体が急速に蒸発する。そのため媒体中に溶解または分散していた金属窒化物またはその前駆物質は、溶液の場合には過飽和になり液滴の界面に沿って液滴の形状である球状になり析出し、分散液の場合には液滴の界面に沿って液滴の形状である球状に凝集する。

【0029】微小液滴の内部に残存する液状媒体は、上記球状に析出した析出物の隙間を通過して雰囲気中に気化、散逸するが、同時に液滴内部の媒体中に溶解または分散していた金属窒化物は、液状媒体の気化に伴って遠心方向に移動し、上記球状析出物のまわりに析出し、析出物は肥大化し、緻密化し、これらを通じて内部は空洞化する。

【0030】前駆物質を使用する場合には、析出または凝集の過程、場合により雰囲気と反応して、所望の金属窒化物を生成する。その後、析出体または凝集体は高温で焼結または溶融してさらに緻密化し、溶融した場合には最終的には凝固して結晶化し、この結果、内部が空洞化した高強度の微小中空体が形成されるものと思われる。

【0031】

【実施例】各種の溶液または分散液を使用して、図1に示したような装置により微小中空体を製造した。この装置において、溶液または分散液は超音波噴霧器（周波数2MHz）により微小液滴化されて、管状炉（均熱帯の長さ50cm、直径9cm）に導入される。生成した微小中空体はバグフィルター（フッ素樹脂被覆ガラス布使

用）により捕集される。実施例によっては、同じ管状炉を直列に並べた2段式管状炉を用いた場合もある。液滴の大きさ、管状炉の温度は適宜調整した。また、各実施例において得られた微小中空体の分析はそれぞれ以下の方法により行った。

【0032】形状：微小中空体をエポキシ樹脂と混合して硬化させ、切断し断面を研磨することにより微小中空体の断面を露出させた後、金を蒸着し、日本電子（株）製JSM-T300型走査型電子顕微鏡にて形状観察を行った。

【0033】平均粒径：微小中空体を両面テープ上に固定した後、金を蒸着し、日本電子（株）製JSM-T300型走査型電子顕微鏡にて観察し、画像解析により平均粒径（直径）を算出した。

【0034】結晶相：微小中空体をメノウ乳鉢にて30分間粉砕し、（株）リガク製X線回折装置（商品名ガイガーフレックス）にて同定した。

【0035】かさ密度：倉持科学器械製作所製振とう比重測定装置KRS-406（測定条件：1/3Hz、アップダウン30mm、700回）にて微小中空体のタップ密度として測定した。

【0036】真比重：島津製作所製マイクロボリュウムピクノメーターにてアルゴンガスをを用いたガス置換法により測定した。ここでいう真比重とは、微小中空体の質量を、空隙部分も含んだ体積で除算したものである。

【0037】耐圧強度：日音理化学機械製作所製静水圧耐圧強度試験器を用いて粉状体の10%が圧壊した圧力を求めた。

【0038】アルカリ溶出度：純水中に試料を10重量%になるように入れ、60℃で24時間放置後、純水中に溶出したアルカリ金属元素量を、島津製作所製プラズマ発光分析装置ICPS-1000型にて元素分析して測定した。アルカリ金属の検出限度は0.1ppmである。

【0039】実施例1

平均粒径10μmの金属アルミニウム粉末を50重量%の硝酸に溶解し、濃度2重量%の硝酸アルミニウム水溶液を調製した。この溶液を0.6ml/分の流量で、平均粒径160μmの微小液滴化し、窒素98%、水素2%の混合雰囲気中で、1200℃に保持した管状炉に導入した。得られた微小中空体の評価結果を表1に示す。

【0040】実施例2

微小液滴の平均粒径が90μmである以外は実施例1と同様にして微小中空体を作成した。評価結果を表1に示す。

【0041】実施例3

粒径3nmの酸化アルミニウム粒子1.02重量%と炭素粉末0.36重量%が水中に分散した分散液を調製した。この分散液を1ml/分で、平均粒径30μmの微小液滴化し、窒素雰囲気中で、2200℃に保持した管状

炉と1200℃に保持した管状炉をつないだ2段式管状炉中に1ml/分で導入した。

#### 【0042】実施例4

平均粒径2nmのケイ素1重量%を分散させた分散液を調製した。この分散液を0.6ml/分の流量で、平均粒径30μmの微小液滴化し、窒素雰囲気中、1500℃に保持された管状炉と1400℃に保持した管状炉をつないだ2段式管状炉中に導入した。

#### 【0043】実施例5

塩化タンタルを2重量%溶解した水溶液を調製した。こ

の溶液を0.6ml/分の流量で、平均粒径30μmの微小液滴化し、アンモニア雰囲気中、2000℃に保持した管状炉と1300℃に保持した管状炉をつないだ2段式管状炉中に導入した。

【0044】実施例1～5で得られた微小中空体は、いずれも真球状の多結晶体であり、アルカリ溶出は認められなかった。それらの評価結果を表1に示す。実施例5の耐圧強度は評価なし。

#### 【0045】

【表1】

実施例	結晶相	粒径 (μm)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	真比重 (g/cm <sup>3</sup> )	耐圧強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
1	AlN	6.6	0.030	0.41	2200
2	AlN	9.3	0.034	0.51	2600
3	AlN	1.6	0.044	0.53	2090
4	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.2	0.034	0.45	2160
5	TaN	2.8	0.071	0.99	

#### 【0046】

【発明の効果】本発明の金属窒化物微小中空体は、新規な中空構造を有する金属窒化物である。金属窒化物微小中空体は、軽量かつ流動性に優れた粉体として、構造部材、放熱部材、触媒などの工業的な応用が期待できる。本発明の製造方法は、簡便な装置で多種の金属窒化物微小中空体を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を実施するための装置の1例を示す説明図

#### 【符号の説明】

- 1：溶液または分散液
- 2：噴霧器
- 3：管状炉
- 4：反応管
- 5：ヒーター
- 6：ヒーター付きパイプ
- 7：回収用フィルター
- 8：吸引機

【図1】

